



Rendiconti

Accademia Nazionale delle Scienze detta dei XL

Memorie di Scienze Fisiche e Naturali

132° (2015), Vol. XXXVIII, Parte II, pp. 183-194

ANTONIO DI MEO *

Dalla *qualità* alla *quantità*: le vicissitudini dell'affinità chimica

1. – Perdonatemi, – disse Carlotta, – come io perdono al naturalista; ma non riuscirei mai a scorgere qui una scelta; tutt'al più una necessità naturale, e poi ancora: perché forse in fin dei conti è soltanto una questione di occasioni. L'occasione fa le relazioni, come fa i ladri; e parlando delle vostre sostanze naturali, mi pare che la scelta stia unicamente nelle mani del chimico, che mette in contatto queste sostanze. Ma una volta che sono insieme, eh! che Dio le abbia in gloria!¹

Questo brano delle *Affinità elettive* di Wolfgang Goethe è parte del dialogo contenuto nel capitolo IV fra Edoardo, Carlotta e il Capitano, a proposito delle affinità chimiche e della possibilità di utilizzare la dinamica relazionale fra le sostanze come metafora per quella delle passioni umane. L'opera è del 1809 e riflette molto bene alcuni aspetti centrali delle teorie sulle combinazioni chimiche. Infatti, in queste poche righe sono condensati problemi che riguardano lo statuto della chimica di quell'epoca e il modo particolare col quale essa ha indagato i fenomeni di sua pertinenza. Dire *affinità*, soprattutto a partire dalla seconda metà del Settecento, significava da una parte evocare una teoria della combinazione chimica esclusivamente qualitativa, secondo la quale i corpi reagivano tra loro grazie alla similitudine della loro composizione elementare, ma anche il problema del rapporto fra questo concetto e quello di *attrazione* di derivazione newtoniana². E già in questo caso il brano

* Storico della scienza e della cultura. E.mail: dimeoantonio17@gmail.com

¹ W. Goethe, *Le affinità elettive*, Torino, Einaudi, 1962, p. 45.

² Sulle teorie delle affinità chimiche v. T.L. Levere, *Affinity and matter. Elements of chemical philosophy (1800-1865)*, Oxford, Clarendon Press, 1973; M. Goupil, *Di flou au clair? Histoire de l'affinité chimique*, Paris, Editions du CTHS, 1991; F.L. Holmes, *Affinità, sali* e A. Di Meo, *Affinità chimica e attrazione newtoniana*, in *Storia della scienza*, a cura di S. Petruccioli, Roma, IIEI, 2002, vol. VI, pp. 96-101 e pp. 102-108; M.G. Kim, *Affinity, that Elusive Dream: A Genealogy of the Chemical Revolution*, MIT Press, 2003.

citato ci mette sull'avviso che ci si trova in un contesto differente, sebbene insistentemente negato da molti chimici, in esso infatti si parla di *messa in contatto* di sostanze come condizione necessaria (ma non sufficiente) perché queste reagiscano: l'affinità era considerata da quasi tutti i chimici dell'epoca una *forza di contatto* (o prossima al contatto) e non una *forza a distanza* come l'attrazione gravitazionale (ma su questo tornerò più avanti). Ma il romanzo di Goethe è proprio la dimostrazione massima di come fosse facile convertire il fondamento qualitativo delle affinità chimiche appena menzionato con la dinamica delle passioni, dei sentimenti e delle psicologie umane.

L'altro aspetto di rilievo presente nel brano riguarda il prodursi e lo strutturarsi delle relazioni o dei *rapporti* (precedente termine col quale venivano indicate le affinità) fra le sostanze: essi infatti erano conseguenti al verificarsi di *occasioni* favorevoli, dove quest'ultimo termine era preso in prestito da quello più utilizzato dai chimici di *circostanze*. Mentre l'attrazione newtoniana fra due corpi avviene sempre, dovunque essi si trovino, in maniera indipendente dalle qualità di questi, essendo proporzionale – come formalizzerà Leonhardt Euler – solo alle loro masse e all'inverso del quadrato della distanza, l'affinità – essendo una forza di contatto o prossima al contatto – poteva aver luogo solo se si realizzava un progressivo avvicinamento a questa condizione. Nel caso dei fenomeni di laboratorio il demiurgo che crea le circostanze adeguate perché l'evento possa avvenire, è il chimico, come viene detto nel brano citato all'inizio. Questi, cioè, crea le *condizioni di possibilità* della reazione che però non è detto che avvenga *necessariamente*. Infatti, la caratteristica peculiare delle affinità rispetto all'attrazione gravitazionale, risiede nel fatto che, come dice il titolo del romanzo, esse sono *elettive*, cioè sono discriminanti e soprattutto *tendenziali*: alcune sostanze, infatti, possono reagire o meno con altre, e quando lo fanno ciò avviene in maniera relativa, con gradazioni diverse, a seconda appunto delle *circostanze*, fra le quali la principale è la temperatura oppure la presenza o meno di altre differenti sostanze, ma esse reagiscono soprattutto a seconda delle qualità intime e differenziate delle sostanze reagenti.

Tuttavia, affinché le relazioni chimiche si realizzino, non basta il contatto, non basta la tendenza intrinseca delle sostanze a reagire, ma ci vuole anche un insieme di circostanze favorevoli (oggi diremmo le *condizioni sperimentali* o *naturali* favorevoli), affinché la tendenza o disposizione a reagire possa produrre effettivamente il fenomeno. Le relazioni di affinità fra le diverse sostanze, dunque, rappresentano piuttosto delle *tendenze* che delle vere e proprie *leggi* deterministiche, nel significato che quest'ultimo termine aveva assunto nella fisica meccanica moderna. Esse erano piuttosto delle generalizzazioni fenomenologiche di una pratica sperimentale, come – tra i molti altri – venivano descritte da Louis-Bernard Guyton de Morveau alla grande voce *Affinité* dell'*Encyclopédie méthodique*:

Io prenderei dunque da queste generalità solo quelle che sono più certe, il cui numero è assai limitato, sebbene esse non meritino forse, a rigore, il titolo di leggi dell'affinità³.

L'approccio fenomenista di Guyton de Morveau era conseguenza del fatto che, sulle orme di Georges-Louis Le Clerc de Buffon, egli condivideva la posizione newtoniana ultra-ortodossa di quest'ultimo secondo la quale ogni tipo di forza attrattiva agente fra i corpi materiali doveva essere considerata identica alla legge della gravitazione universale di Newton, anche a livello microscopico. E siccome in questo caso l'applicazione di questa era impossibile ci si doveva accontentare di indagare solo gli aspetti sperimentali macroscopici dei suoi effetti.

Già da quanto detto finora, si vede bene come adottare in maniera troppo rigida la fisica meccanica come modello di riferimento poneva problemi difficili da risolvere nella spiegazione dei fenomeni chimici, e malgrado ciò molti e ripetuti sono stati i tentativi messi in opera a questo fine – ma in modo contrastato – sia nel Settecento che nell'Ottocento.

Se nel «laboratorio dell'arte» la possibilità del contatto e le condizioni favorevoli alla reazione sono approntate dal ricercatore, cosa accade invece nel «laboratorio della natura»? In esso, ovviamente, le condizioni delle reazioni si creano spontaneamente e incessantemente; inoltre, il processo che porta al contatto o al quasi contatto avviene in maniera più accidentale di quanto avvenga nel laboratorio del chimico, perché quest'ultimo – secondo gli studiosi moderni di questa scienza – agisce con *metodo*, con *volontà*, con *consapevolezza* e con sostanze dotate di un grado sempre più elevato di *purezza*, condizioni queste non presenti in natura. Nelle operazioni naturali, infatti, si riteneva fosse presente un elevato grado di accidentalità, dovuto al variare indefinito delle circostanze. Il passaggio dal «laboratorio della natura» al «laboratorio dell'arte» significa principalmente un passaggio da un insieme di circostanze a un altro. Quello della natura, inoltre, richiede tempi più lunghi, compensati dall'enorme varietà numerica delle possibilità che in essa riescono ad attualizzarsi, cioè dalla enorme varietà degli *individui chimici* che si formano. Ma in seguito, con lo sviluppo della sintesi chimica (soprattutto di quella organica e macromolecolare), da questo punto di vista le cose cambieranno notevolmente fino a rovesciarsi.

2. L'ispiratore principale delle idee chimiche contenute nel romanzo di Goethe era stato lo svedese Tobern Olof Bergman autore di una dissertazione *De attractio-nibus electivis disquisitio* (1775) tradotta in francese nel 1788 col titolo *Traité des affinités chimiques ou Attractions électives* ma dove già le sue idee venivano criticate. Contrariamente ad altri chimici suoi contemporanei, che ritenevano le affinità dipen-

³ L.-B. Guyton de Morveau, *Affinité*, in *Encyclopédie méthodique. Chymie, Pharmacie et Métallurgie*, Paris-Liège, Panckoucke, Plomteux, 1786, t. I, p. 567.

denti esclusivamente dalle circostanze, senza limiti se non quelli sperimentali, Bergman era sostenitore invece sia del carattere legale della dinamica relazionale dei corpi, sia del ruolo delle circostanze nel variare i suoi effetti. Infatti, a suo parere, la stessa forza che generava tale dinamica poteva «secondo le circostanze, produrre effetti molto differenti»⁴, cioè poteva dare luogo a più comportamenti costanti puntualmente efficaci. Ma se le cose stavano in questo modo ne conseguiva che a risultarne sconvolto era lo stesso principio lineare di causalità, cioè che ad ogni causa deve corrispondere un solo effetto. Per Bergman, come per molti altri chimici settecenteschi, tuttavia, le leggi delle affinità chimiche dipendevano da forze analoghe ma non identiche rispetto a quella attrattiva newtoniana. Ma, mentre questa aveva ricevuto una trattazione matematica rigorosa (sebbene per il caso astratto di due soli corpi), malgrado i numerosi tentativi i chimici dell'epoca, invece, non erano ancora riusciti a fondare una coerente teoria quantitativa della combinazione dei corpi, nemmeno a livello macroscopico, fenomenologico. Come scriveva Bergman nel suo *Traité*:

In quest'opera tenterò di determinare l'ordine delle attrazioni secondo le loro forze rispettive; ma una misura più esatta di ciascuna in particolare, che possa essere espressa mediante i numeri, non è ancora definita: essa, tuttavia, getterebbe una grande luce su tutta questa dottrina⁵.

Tuttavia, fra la fine del Settecento e gli inizi dell'Ottocento, con le valutazioni ponderali dei rapporti di combinazione fra gli elementi chimici – dette *leggi stechiometriche* – una grandezza diventerà centrale nello studio quantitativo dei composti, ossia la *massa*, avendo queste leggi come paradigma generale di riferimento la conservazione di questa sia nel complesso sia nel dettaglio dei loro elementi costituenti (*principio* o *legge di Lavoisier*). Tuttavia ancora non si era arrivati a far dipendere il *percorso* e l'*esito finale* delle reazioni chimiche appunto dalla diversa quantità della massa dei reagenti in esse compresenti e dei loro prodotti o da una qualche grandezza direttamente dipendente da quella. Questo approccio successivo sarà tentato in maniera più sistematica da Claude-Louis Berthollet sempre a cavallo fra Settecento e Ottocento, soprattutto agli inizi di quest'ultimo secolo. Infatti, quando Goethe pubblicò il suo celebre romanzo «psico-chimico» la teoria delle affinità aveva già subito alcune modificazioni rispetto a quella di Bergman, dovute soprattutto a questo chimico savoiardo della scuola di Lavoisier.

3. Sulla base di osservazioni sui laghi salati del deserto egiziano, Berthollet, che aveva seguito Napoleone I Bonaparte nella sua spedizione d'Egitto, si era posto il problema se fra i fattori che influenzavano l'azione dell'affinità chimica, oltre alla temperatura come sostenuto anche da Bergman e da altri, non giocasse un ruolo

⁴ T. Bergmann, *Traité des affinités chimiques ou Attractions électives*, Paris, Buisson, 1788, p. 3.

⁵ *Ivi*, p. 4.

anche la quantità delle sostanze coinvolte; ossia se anche la massa dei reagenti non fosse determinante nel creare le circostanze ambientali nelle quali potevano avvenire le reazioni. Berthollet espose le sue idee in proposito prima nelle *Recherches sur les lois de l'affinité* presentate all'Institut de France nel 1799 e pubblicate nei *Mémoires de l'Institut* nel 1801, e, in seguito, nell'ampio trattato *Essai de statique chimique* del 1803, nel quale si delineava una vera e propria teoria generale della reattività chimica. È in queste opere, specialmente nella seconda, che si ha uno slittamento significativo dell'oggetto della ricerca di questo studioso, ossia dallo studio degli effetti dell'*affinità chimica* nella combinazione delle sostanze a quello più allargato degli effetti dell'*azione chimica*. L'azione chimica, infatti, doveva essere considerata una realtà più complessa, in quanto, sempre secondo Berthollet, era determinata da una parte costante e tipica delle sostanze chimiche in gioco (l'affinità vera e propria, ossia la tendenza di queste a combinarsi) e da una parte variabile (detta *massa chimica*) derivata dalle *quantità relative* di queste stesse sostanze presenti nell'ambiente di reazione. L'azione chimica, in prima istanza, era dunque una funzione composta della massa e dell'affinità. Ma non solo, poiché altre forze potevano intervenire a determinare il corso delle reazioni, il cui esito finale dipendeva dunque da una risultante di più forze chimiche e fisiche concorrenti:

L'azione chimica di una sostanza non dipende soltanto dall'affinità che è propria delle parti che la compongono, e della quantità; essa dipende ancora dallo stato nel quale queste parti si trovano, sia a causa di una combinazione attuale che fa scomparire una parte più o meno grande della loro affinità, sia a causa della loro dilatazione o della loro condensazione che fa variare la loro distanza reciproca: sono queste condizioni che, modificando le proprietà delle parti elementari di una sostanza, formano ciò che io chiamo la sua costituzione: per arrivare all'analisi dell'azione chimica, bisogna valutare non soltanto ciascuna di queste condizioni, ma anche tutte le circostanze con le quali esse hanno un qualche rapporto⁶.

In che cosa consistesse l'*azione chimica*; quale fosse il principio d'azione dei fenomeni chimici; come fosse possibile misurare questa azione; quali fossero i fattori che potevano influenzarla: questi erano i problemi ai quali Berthollet cercherà di dare una risposta. Risposta innovativa, sebbene a tratti molto difficile da decifrare, come nel significato esatto da attribuire al concetto di *massa chimica* (che poi diventerà la *concentrazione*, come vedremo) Del resto l'*incipit* del suo *Essai de statique chimique* dimostra chiaramente come lo scopo delle sue riflessioni fosse, più che l'affinità in senso stretto, l'attività chimica nel suo complesso:

Lo scopo di questo Saggio è quello di estendere le mie prime riflessioni a tutte le cause che possono far variare i risultati dell'azione chimica, ossia del prodotto dell'affinità e della quantità⁷.

⁶ C.-L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, Paris, Demonville, An XI-1803, I, p. 3.

⁷ *Ivi*, p. 10.

Azione considerata come un processo continuo e graduale, così come, secondo Berthollet, continue e graduali dovevano essere le proporzioni dei composti che si formavano lungo il processo, che diventavano definite nel caso abbandonassero – per precipitazione o liberazione in forma gassosa – l'ambiente di reazione:

Ho abbastanza moltiplicato le prove che fanno vedere che è proprio dell'essenza dell'azione chimica crescere in ragione delle quantità delle sostanze che l'esercitano, e di produrre combinazioni le cui proporzioni sono graduali dal primo all'ultimo termine di saturazione⁸.

Come è noto queste ultime idee contrapposero Berthollet a Louis-Joseph Proust, sostenitore della *legge delle proporzioni costanti o definite* e del carattere elettivo delle affinità, in una celebre *querelle* e che vide relativamente perdente Berthollet, soprattutto perché la sua teoria dell'azione chimica non distingueva chiaramente fra combinazione chimica e miscela oppure fra combinazione e dissoluzione. Per Proust non solo ogni azione chimica dava luogo a un composto i cui componenti vi erano presenti in maniera fissa e costante, ma esso era un risultato finale *indipendente dalle condizioni o circostanze sperimentali o naturali della sua formazione*, ovvero della sua «storia chimica». Per Proust, in effetti, l'*individuo chimico* era il risultato di una legge invariabile (mediante *numero, pondere et mensura*), piuttosto che da un insieme occasionale o voluto di circostanze. Le leggi stechiometriche, quindi – grazie anche al loro carattere discontinuo – ponevano un vincolo all'azione delle circostanze, e all'infinità di possibilità che da esse potevano darsi, o, meglio, sottoponevano a una qualche forma di legalità esplicita il campo delle infinite possibilità delle combinazioni naturali concepibili. Idea, questa della infinità dei composti possibili, assai presente e condivisa nella chimica sei-settecentesca.

Anche Berthollet era sostenitore di una decisa fisicalizzazione della chimica, anche perché analoghe (o le stesse) dovevano essere considerate le forze operanti nei fenomeni fisici e chimici: solo che questi ultimi erano più complessi, dipendenti molto di più dalle *circostanze*, e quindi tali da giustificare per il loro studio e per la loro assiomatizzazione una sorta di metodo induttivo. Come si è visto sopra, fra le proprietà fisiche rilevanti per l'azione chimica vi erano quelle derivate dal calore e dagli stati di condensazione o dilatazione dei corpi, che rendevano possibile l'azione reciproca fra le *molecole insensibili* delle sostanze reagenti. Infatti, sulla scia di una tradizione di ricerca tipicamente francese, Berthollet era convinto che il vero scenario delle reazioni chimiche fosse quello invisibile delle masse di ultima composizione dei corpi, che secondo quella tradizione venivano appunto chiamate *molecole*. Da questo punto di vista anche l'istanza fiscalista di questo chimico doveva risultare inappagata. Tuttavia un importante punto di contatto fra il modello meccanico e quello chimico si realizzerà intorno all'idea che i principi d'azione dei fenomeni chimici e fisici fossero delle *forze* e che l'esito finale delle interazioni delle rispettive

⁸ *Ivi*, p. 339.

forze agenti era uno *stato di equilibrio* (ma di *tipo statico*). Del resto, già D'Alembert nel *Traité de dynamique* (1743) aveva ricondotto la meccanica alle leggi dell'equilibrio nel significato statico del termine e la stessa cosa avveniva contemporaneamente nella chimica dove il concetto di equilibrio giocherà un ruolo sempre maggiore e paradigmatico.

Ogni reazione chimica veniva considerata tendente a raggiungere stati di equilibrio sempre più stabili, nei quali, oltre alle forze di affinità, erano implicate anche le figure delle particelle delle sostanze e il loro contatto, ovvero le forze di coesione agenti fra le parti integranti di queste stesse sostanze; inoltre erano implicate le proprietà intensive della materia come la densità, la temperatura (ovvero la forza espansiva del calorico) e così via. Del resto proprio il titolo dell'opera maggiore di Berthollet, più volte citata stava a dimostrarlo mentre già Antoine-Laurent Lavoisier nel suo *Traité élémentaire de chimie* (1789) aveva sostenuto che il raggiungimento dell'equilibrio doveva essere considerato «una legge generale della Natura in tutte le combinazioni»⁹.

Con queste idee, infine, Berthollet enfatizzava nella chimica il concetto di *attività* che – spesso confuso con quello di affinità e come questo considerato una proprietà essenziale della materia «plurale» di questa scienza – lo rimarrà comunque ancora per molto tempo. Berthollet, tuttavia, come si è visto, sostituirà al precedente significato essenzialista dell'attività chimica uno di tipo relazionale, talvolta – ma come anche nel passato – considerato di tipo antagonistico, i cui esempi paradigmatici erano le reazioni fra gli acidi e gli alcali. In chimica ora non si trattava più – come in precedenza – di *sostanze attive* e *sostanze passive* ma l'attività e la passività diventavano modi di essere e di agire di forze *analoghe* a quelle newtoniane.

I fenomeni chimici saranno valutati sempre più mediante un *principio di azione e reazione*, talché essi stessi saranno sempre più chiamati col termine *reazioni*¹⁰. Tale principio, agli inizi, era stato utilizzato (e lo sarà sempre più) anche nella fisiologia (soprattutto del sistema nervoso), nella medicina, nella teoria della conoscenza e nella teoria morale, soprattutto riguardo alle teorie dei rapporti fra le sensazioni i sentimenti e le facoltà dell'uomo, infine nelle scienze sociali¹¹. Così come avrà largo uso multidisciplinare il concetto di *sfera di attività* (o *sfera d'azione*) che – col significato di spazio circoscritto solo all'interno del quale era sensibile l'azione di una forza a partire da un corpo centrale – dalle teorie del magnetismo¹² e dell'elettricità

⁹ A.-L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, Paris, Cuchet, 1789, t. II, p. 192.

¹⁰ Vedi anche H. Davy, *Elements of chemical philosophy*, Philadelphia, Bradford and Inskeep, 1812, part 1, volume 1, pp. 18, 121.

¹¹ Su questo – ma più in un contesto molto più ampio di storia delle idee – vedi il suggestivo saggio di J. Starobinski, *Azione e reazione. Vita e avventure di una coppia*, Torino, Einaudi, 2001.

¹² Il concetto di *sfera di attività* può essere fatto derivare dal quello di *orbis virtutis* di W. Gilbert (*De Magnete*, Londra, Short, 1600, pp. 76, 77, 96), ripreso da F. Bacon nel *Novum Organum* (1620) sempre a proposito di Gilbert e del magnetismo (F. Bacon, *Novum Organum*, Amsterdam,

alla fisica newtoniana, si trasferirà alle teorie chimiche delle affinità (oltre che alla medicina, alla farmacia, alla psicologia, alla morale ecc.). In chimica verrà progressivamente utilizzato sempre più, come nel caso di Lavoisier a proposito degli stati della materia¹³, o, ancora, di Berthollet nel suo *Essai*¹⁴ e nelle *Nouvelles recherches sur les lois des affinités* (1806) a proposito delle reazioni chimiche in generale:

Le differenti proporzioni che possono entrare nelle combinazioni e i cambiamenti che esse possono provare grazie all'azione delle altre sostanze, a seconda della loro energia, mostrano come l'affinità produca un effetto che non può completarsi e non può essere distrutto in maniera immediata, ma che è necessario attribuire ad essa una *sfera d'attività* nella quale la sua forza decresce in ragione della distanza, malgrado questa sia insensibile per noi. Questo risultato è assolutamente all'idea corrente di affinità elettiva¹⁵.

Con questo nuovo concetto si era data una conclusione molto fondata alla discussione su quale fosse – in rapporto alla distanza fra le ‘molecole’ reagenti – la condizione di possibilità di una reazione chimica.

4. Malgrado che anche per la chimica si trattasse allora di equilibri statici, tuttavia un aspetto interessante contenuto nelle posizioni di Berthollet consisteva nel-

Wyngaerden, 1650, p. 252) e tradotto poi nelle varie edizioni inglesi come *sphere of influence* (Gilbert) o *sphere of activity* (Bacon), cioè come spazio all'interno del quale era sensibile l'attrazione magnetica. Già Newton, del resto, sempre a proposito dell'attrazione magnetica aveva adoperato il termine latino *sphaera activitatis* poi tradotto in inglese con *sphere of activity* (vedi S. Ducheyne, «*The main Business of natural Philosophy*»: *Isaac Newton's Natural-Philosophical Methodology*, Springer Science & Business Media, 2011). Questo concetto, inoltre, era largamente presente nelle teorie elettriche moderne (vedi J.L. Heilbron, *Electricity in the 17th and 18th Centuries: A Study of Early Modern Physics*, California University Press, 1979) e di conseguenza lo sarà nelle teorie elettrochimiche ottocentesche.

¹³ «Ainsi les molécules des corps peuvent être considérées comme obéissant à deux forces, l'une répulsive, l'autre attractive, entre lesquelles elles sont en équilibre. Tant que la dernière de ces forces, l'attraction, est victorieuse, le corps demeure dans l'état solide; si, au contraire, l'attraction est la plus faible, si la chaleur a tellement écarté les unes des autres les molécules du corps, qu'elles soient hors de la *sphère d'activité de leur attraction*, elles perdent l'adhérence qu'elles avaient entre elles, et le corps cesse d'être un solide» (A.-L. Lavoisier, *Traité élémentaire de chimie*, cit., p. Corsivo mio).

¹⁴ C.-L. Berthollet, *Essai de statique chimique*, cit., t. I, pp. 13, 18, 72 *passim*.

¹⁵ C.-L. Berthollet, *Nouvelles recherches sur les lois de l'affinité*, Paris, Baudouin, 1806, pp. 49-50. Corsivo mio. Negli stessi anni, comunque, anche l'inglese Humphry Davy aveva allargato – è il caso di dirlo – la sfera di attività della disciplina al più generale problema dell'azione chimica, dando un grande rilievo – tra l'altro – anche al ruolo in essa dell'elettricità. Nel suo *A Syllabus of a Course of Lectures on Chemistry* (Londra, Press of the Royal Institution of Great Britain, 1802) inoltre sosteneva l'esistenza di una qualche influenza della massa delle sostanze che partecipavano alle reazioni, ma anche la dipendenza dell'azione chimica da questa e dall'affinità fra di esse definita «predisposing affinity» o anche, più classicamente, «elective affinity». Tuttavia – nel 1802. Davy si muoveva ancora nell'ambito delle teorie di Bergman (ovviamente solo nel caso delle affinità).

l'inserimento del *tempo* fra le variabili in grado di modificare gli esiti dell'azione chimica: «Vi è ancora nell'azione chimica» – scriveva infatti nella *Introduction* dell'*Essai* – «una condizione che deve essere presa in considerazione, e che serve a spiegare numerosi suoi effetti; si tratta dell'intervallo di tempo che è necessario perché essa si attui, e che è molto variabile a seconda delle sostanze e delle circostanze»¹⁶. Contrariamente alla tradizione chimica prevalente, per la quale tutte le *mistioni*, avvenivano pressoché istantaneamente, in un tempo non misurabile, sia a livello microscopico che macroscopico, Berthollet metteva invece in rilievo come, oltre alle reazioni istantanee, ne avvenissero molte altre lente o addirittura lentissime e che a volte era necessario molto tempo perché le forze agenti nelle reazioni potessero raggiungere lo stato di equilibrio. Si trattava, quindi, di determinare quali fossero le circostanze che favorivano o ritardavano il corso delle reazioni, le quali potevano avere, anche singolarmente, una velocità diversa a seconda dello stadio nel quale la reazione si trovava: più veloce agli inizi, quando l'azione era più viva; più lenta alla fine, quando la saturazione era più avanzata. Inoltre, altri fattori delle condizioni sperimentali – calore, agitazione, peso specifico, ecc. – potevano influenzare l'andamento temporale delle reazioni.

Berthollet, comunque, non intraprenderà la via di una sistematica misurazione quantitativa dei tempi di reazione (e quindi delle velocità di reazione) proprio perché – come si è visto – la sua era una visione fondamentalmente statica dei fenomeni chimici. Tuttavia la introduzione della variabile tempo come grandezza significativa dello svolgimento delle reazioni rappresenterà una iniziale svolta teorica necessaria per un nuovo approccio allo studio delle reazioni stesse. Solo nella prima metà dell'Ottocento, grazie alle numerose ricerche sulle reazioni lente, si arriverà infatti a una formulazione rigorosa della teoria degli equilibri chimici nel senso dinamico dell'eguaglianza costante nel tempo fra velocità di reazione diretta e inversa.

Un ruolo particolare – fra i molti altri – per l'affermazione di una visione dinamica dell'equilibrio chimico, come bilanciamento fra due opposte reazioni in atto in quello stato, lo ebbero i lavori pionieristici sulla esterificazione (allora detta «eterificazione») di Alexander William Williamson, che fece anche uno dei primi tentativi di concettualizzazione della «velocità» di una reazione e ciò all'interno di una visione altrettanto dinamica dell'atomismo chimico ovvero dello stato degli atomi nei composti come sosterrà estesamente nelle *Suggestions for the dynamics of chemistry derived from the theory of etherifications* del 1851¹⁷.

Un primo importante livello di formalizzazione quantitativa e concettuale della teoria degli equilibri chimici in relazione all'affinità e all'attività chimiche delle sostanze si ebbe grazie agli studi dei norvegesi Cato Maximilian Guldberg e Peter

¹⁶ C.-L. Berthollet, *Essai*, cit., pp. 20-21.

¹⁷ A.W. Williamson, *Suggestions for the dynamics of chemistry derived from the theory of etherifications*, in *Notices of the Proceedings at the Meetings of the Members of the Royal Institution*, 1851, 1, pp. 90-94.

Waage i quali si erano posti il problema di determinare il valore della *forza di affinità*. La loro prima memoria sull'argomento è del 1864 e scritta in norvegese, *Studien over affinitaten*, tradotta poi e sviluppata negli *Etudes sur les affinités chimiques*, pubblicati in francese nel 1867. In essa si sosteneva appunto che la determinazione delle affinità chimiche passava attraverso la misurazione delle velocità di reazione e delle concentrazioni delle sostanze in gioco in una reazione chimica reversibile, dato che in questo processo agivano due forze opposte: una che tendeva a formare nuove sostanze e un'altra che, a partire da queste ultime, tendeva a riformare le sostanze originarie. Lo stato di equilibrio si raggiungeva quando queste due forze si eguagliavano. Secondo Guldberg e Waage, nelle reazioni chimiche le grandezze sperimentalmente misurabili erano le quantità delle sostanze e la velocità della loro mutua trasformazione; quindi solo da queste era possibile ricavare informazioni sulle forze sconosciute che davano luogo a questi fenomeni. Anch'essi si muovevano dunque all'interno di un programma di ricerca che, come nel caso di Berthollet e di molti chimici successivi, aveva nella meccanica il proprio modello di riferimento, soprattutto per quanto riguardava il principio di azione e reazione e l'equilibrio che esso poteva generare. L'aspetto dinamico del processo reattivo si manifestava nel caso delle reazioni parziali, cioè nelle quali una parte dei prodotti reagivano a loro volta per dar luogo ai reagenti iniziali:

In chimica, come in meccanica, il metodo più naturale sarà quello di determinare le forze nel loro stato di equilibrio. Vale a dire si dovrà studiare le reazioni chimiche nelle quali le forze che producono le combinazioni sono equilibrate da altre forze. È ciò che ha luogo nelle reazioni chimiche nelle quali la reazione non è completa ma parziale¹⁸.

Fino ad allora, secondo i due autori, i tentativi in questa direzione erano stati sostanzialmente vani e avevano portato ad una situazione di stallo, che non era stato superato nemmeno con l'approccio termochimico, secondo il quale le reazioni avvenivano nel senso di una liberazione del calore, poiché esso non era in grado di spiegare quelle reazioni nelle quali non si aveva nessuna liberazione di esso nell'ambiente esterno. Anche per Guldberg e Waage lo studio dell'affinità richiedeva la ricerca sperimentale della grandezza di questa forza che doveva essere espressa in termini matematici, ma tenendo conto della straordinaria complessità di moltissime delle reazioni chimiche allora note, e ciò, quindi, poteva avvenire solo con un approccio nuovo, come quello da loro proposto. Nella memoria pubblicata in tedesco nel 1879 (*Ueber die chemische Affinität*), infatti, i due chimici norvegesi arrivarono a sostenere più esplicitamente, quella che poi sarà chiamata *legge di azione di massa*, ossia che quando in una reazione si raggiunge l'equilibrio i reagenti e i prodotti sono presenti in quantità fisse, costanti nel tempo e dipendenti solo dalla temperatura. La velocità

¹⁸ C.M. Guldberg, P. Waage, *Etudes sur les affinités chimiques*, Christiania, Brogger & Christie, 1867, p. 6.

della reazione diretta può essere calcolata come il prodotto delle *concentrazioni* (dette *masse attive*) dei reagenti elevate ad una potenza eguale ai loro coefficienti stechiometrici e moltiplicate per una costante di velocità, mentre quella inversa è eguale al prodotto delle concentrazioni dei prodotti elevate ad una potenza eguale ai loro coefficienti stechiometrici e moltiplicate per una costante di velocità. All'equilibrio (detto *equilibrio mobile*) le due velocità sono eguali e in questo modo si può determinare la costante di equilibrio dell'intera reazione, che dipende sia dalla temperatura e sia dalla natura dei corpi coinvolti. Da notare come la legge degli equilibri chimici venga definita di *azione* di massa: ossia essa si riferisce a qualcosa che va al di là della semplice affinità fra le sostanze chimiche coinvolte.

I due scienziati riprendono e sviluppano l'idea di uno spazio concreto limitato solo all'interno del quale si realizza l'azione chimica e che chiamano *sfera d'attrazione* o *sfera d'azione* i cui valori assoluti non potevano essere calcolati ma lo potevano essere quelli relativi, ossia le *masse attive* dei corpi, ossia le quantità di questi presenti in un volume di 1 centimetro cubo, ossia le loro concentrazioni. Di qui, la definizione di due altre grandezze necessarie a descrivere quantitativamente le reazioni chimiche: il *coefficiente di affinità* k , che sta a indicare la risultante delle forze di affinità agenti in esse (che deve essere sempre > 0); la *funzione delle masse*, $k p^m q^n$, dove p e q sono le masse attive di due reagenti e k , m , n dei coefficienti costanti. Infine la *velocità di reazione*, definita come la quantità di prodotti che si formano dai reagenti nell'unità di tempo.

Nella già menzionata memoria del 1879 l'approccio dei due chimici cambierà a favore di un modello cinetico-statistico, infatti, non tutte le molecole dei corpi coinvolti nella reazione partecipavano alla medesima, ma solo una frazione di quelle di una data sostanza che urtavano quelle dell'altra sostanza, ossia sostenevano che non tutti gli «urti» fra le molecole erano favorevoli per attivare la reazione diretta o quella inversa:

Fra le molecole p di A che si trovano nell'unità di volume, in generale se ne trova solo una frazione a in condizione di dare luogo a una trasformazione in seguito all'incontro delle molecole di B. Allo stesso modo, fra le molecole q di B che sono contenute nell'unità di volume vi è solo una frazione b che si troverà in condizione di dare luogo a una trasformazione per mezzo degli incontri con A. Nell'unità di volume, dunque, vi sono dunque ap molecole del corpo A e bq molecole del corpo B che grazie al loro incontro saranno trasformati nei nuovi corpi A' B'. Di conseguenza la frequenza degli incontri delle molecole che sono in grado di trasformarsi può essere rappresentata dal prodotto $ap \cdot bq$ e la velocità con la quale ha luogo la formazione del nuovo corpo può essere espressa per mezzo della formula: $\Psi ap \cdot bq$ oppure $K pq$ ponendo, per abbreviare, $K = \Psi \cdot ab$.¹

Questo aspetto del meccanismo probabilistico delle reazioni chimiche a livello microscopico era già stato elaborato da alcuni studiosi, in particolare dal fisico e chi-

¹⁹ C. M. Guldberg, P. Waage, *Ueber die chemische Affinität*, in *Journal für praktische Chemie*, Bd. 19, 1879, p. 77.

mico austriaco Leopold Pfaundler partire dal 1867, riprendendo l'ipotesi di James Clerk Maxwell e di Rudolf Clausius sulla distribuzione delle velocità delle molecole dei gas a una data temperatura, secondo la quale, alla temperatura ordinaria, solo una piccola frazione di molecole possedeva una energia cinetica molto superiore alla media, e tale frazione cresceva in maniera esponenziale col crescere della temperatura

5. A questo punto, in conclusione, penso sia utile ritornare al problema di partenza, ossia a quello del ruolo delle *qualità* delle differenti sostanze che partecipano ai fenomeni chimici. Certo il problema si era posto in modo molto diverso nella prima e nella seconda metà del Settecento e poi nel secolo successivo: tuttavia non era stato possibile eliminarlo. Malgrado lo sforzo di rendere «meccanica» la chimica; di matematizzare il più possibile i fenomeni di sua pertinenza; di acquisire dalla fisica i modelli più o meno generali per descriverli e spiegarli, ogni legge o modello quantitativo sottintendeva una fondamentale diversità delle sostanze e delle loro proprietà. L'attrazione newtoniana avviene fra due corpi dotati di massa (riducibili a un punto) indipendentemente dalle loro caratteristiche costitutive: la stessa cosa non poteva dirsi per l'attrazione chimica. Le stesse leggi stechiometriche rivelano – per il loro carattere discontinuo – che le differenze quantitative risultanti dalle combinazioni chimiche dipendono dal fatto che i reagenti sono qualitativamente diversi tra loro, al punto che si potrebbe dire che tali differenze non sono altro che un riflesso delle sottostanti diversità delle proprietà dei corpi sottoposti ai loro vincoli. Gli stessi Guldberg e Waage sostenevano che la funzione delle masse da loro elaborata

stabilisce una differenza qualitativa fra l'azione di A e quella di B. Ora, le esperienze dimostrano l'esistenza di questa differenza qualitativa dei corpi diversi; poiché raddoppiando, triplicando la massa di A, non si troverà lo stesso risultato se viene raddoppiata, triplicata la massa di B²⁰.

Ciò stava a significare che la stessa variazione quantitativa della semplice massa generica dei differenti corpi nel caso dei fenomeni chimici dava luogo a effetti diversi. Ovvero, che le stesse cause, in fisica e in chimica, non davano luogo agli stessi risultati.

²⁰ C.M. Guldberg, P. Waage, *Etudes*, cit., p. 12.